

УДК 535.375.5-022.532

М.В. Чурсанова

ПЛІВКА СРІБНИХ НАНОКРИСТАЛІВ НА ПОРИСТОМУ КРЕМНІЙ ЯК ЕФЕКТИВНА ПОВЕРХНЯ ДЛЯ ГІГАНТСЬКОГО КОМБІНАЦІЙНОГО РОЗСІЮВАННЯ**Вступ**

Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла (КРС) є одним з найбільш перспективних аналітичних методів для виявлення та ідентифікації хімічних і біологічних речовин, які легко можна визначити за характерними коливальними частотами їх молекул. Однак КРС має дуже малу ефективну площу розсіювання, тому виявлення речовин низької концентрації неможливе без спеціальних процесів підсилення [1]. Вирішенням даної проблеми є поверхнево підсилена, або гігантське, комбінаційне розсіювання (ГКР). Спектроскопія такого розсіювання є аналітичним методом, що поєднує сучасну лазерну спектроскопію з особливими оптичними властивостями металевих наноструктур, які приводять до сильного зростання КР-сигналу від молекул, що перебувають в контакті з цими металевими наноструктурами. Спектроскопія ГКР дістала репутацію одного з найбільш чутливих спектроскопічних методів, здатних виявити широкий набір речовин у дуже малих концентраціях, навіть до рівня виявлення одиничних молекул [2].

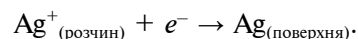
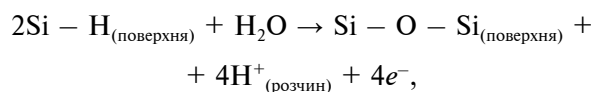
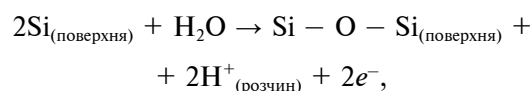
Багато розробок присвячено використанню благородних металів (Ag, Au, Cu) як підсилюючого субстрату, і на даний час існують численні методи виготовлення, які створюють нерівні металеві поверхні для поверхневого підсилення [3, 4]. Одним із найпопулярніших та найбільш розвинутих на сьогодні методів є одержання ГКР субстратів на основі колоїдних наночастинок Au чи Ag [1, 5–7]. Однак цей метод має ряд недоліків, насамперед йому властиві складність відтворення та неоднорідність колоїдів [5].

На даний час можна виділити п'ять груп технік виготовлення, які потенційно можуть задовольнити вимоги створення стабільних, відтворюваних, придатних до практичного застосування підкладок з високим поверхневим підсиленням, це – електронно-променева літографія, наносферна літографія, шаблонний метод,

косокутне вакуумне осадження та гібридний метод [3].

З огляду на величезний потенціал масового застосування поверхнево підсиленого комбінаційного розсіювання в хімії, біології та медицині, принциповим є пошук методу приготування ГКР-активних поверхонь, оптимальних у відношенні ефективності/ціна. Цій вимозі найкраще відповідає гібридний метод, що являє собою нанесення металевих частинок на нанопористу основу, таку, як пористий кремній, масиви нанострижнів тощо. Срібло є найбільш універсальним металом для цієї мети завдяки своєму широкому плазменному резонансу у видимій – ближній інфрачервоній області, високій стабільності та простоті застосування [6]. Гібридний метод виготовлення ГКР-активних субстратів було відкрито порівняно недавно, і тому він є ще недостатньо дослідженим. Синтез срібних наноструктур всередині шаблону з пористого кремнію (por-Si) дає можливість одержати високоефективні ГКР-активні субстрати. Є два основних методи їх приготування: імерсійне нанесення Ag всередину пор por-Si або термальний розклад нітрату срібла в окисненому por-Si [3, 8].

Занурення por-Si у розчин AgNO_3 є ефективним методом для синтезу срібних наночастинок через відновно-окислювальний процес, при якому катіони Ag^+ взаємодіють з водневими зв'язками, що вкривають поверхню пористого кремнію [8, 9]:



Осадження металу на плоску поверхню напівпровідника відбувається згідно з механізмом росту 3-D острівців Фольмера–Вебера завдяки низькій енергії взаємодії між адсорбованими атомами металу та напівпровідником. Цей механізм справедливий також і для пористого кремнію, а велика площа поверхні забезпечує більшу кількість відновних водневих зв'язків. Крім того, структурована морфологія створює численні та щільнорозміщені центри зародження для росту наночастинок. Таким чином, на поверхні можуть утворюватися срібні наночастинок і навіть дендрити [9].

Постановка задачі

Простий і недорогий метод одержання ГКР-активних поверхонь металізацією пористого кремнію викликає значний інтерес. Принциповою задачею є з'ясування умов виготовлення субстратів, які дозволяють одержати найефективніше підсилення. Саме морфологія поверхні пористого кремнію має дуже великий вплив на те, які наноструктури утворюються на ній при імерсійному осадженні, а отже, й на те, наскільки ефективно така поверхня буде підсилювати КР-сигнал. У свою чергу, структура поверхні визначається умовами травлення зразка. Метою даної статті є дослідження того, яким чином склад травника при виготовленні пористого кремнію визначає його поверхнево підсилюючі якості після осадження срібних наноструктур. Результати показують, що на поверхні por-Si , одержаного при високому вмісті кислоти HF , утворюється плівка срібних нанокристалів, яка є надзвичайно ефективним ГКР-активним субстратом.

Умови експерименту

Зразки пористого кремнію було виготовлено в Інституті напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України. Вихідні пластинки кремнію p -типу з питомим опором $\rho = 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ і кристалічною орієнтацією (100) оброблялись за допомогою електрохімічного травлення. Як травник використовувався розчин 40 % HF в етанолі співвідношенням $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, що дорівнював 1:2 і 2:1. Після цього на пористий кремній було нанесено срібні наночастинки методом імерсійного осадження з розчину 10^{-2} M AgNO_3 протягом 5, 10 або 15 хв. Морфологію поверхні зразків було вивчено за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM).

Одержані зразки досліджені як підкладки для вимірювання спектрів поверхнево підсиленого комбінаційного розсіювання світла, аналітом слугував розчин 10^{-5} M родаміну 6G. Спектри КРС зареєстровано за допомогою Renishaw Ramascope 2000, збудження проводилось аргонним лазером з довжиною хвилі 514,5 нм. Всі спектри були записані при однакових умовах (потужність лазера, час накопичення).

Результати і обговорення

Концентрація HF у складі травника має великий вплив на морфологію поверхні пористого кремнію. Як показують дослідження [10], з її зростанням пористість зразка зменшується, і замість нанопор формуються макропори. При концентрації, вищій 25 %, на поверхні з'являються вже не пори, а тріщини мікрометрової ширини. Слід зазначити, що такі пори і тріщини мікрометрових розмірів якраз і є корисними для виготовлення підкладок для поверхневого підсилення, адже на їх стінках мають можливість сформуватися срібні наночастинки досить великих розмірів. При цьому вони не будуть перекривати пори, і збільшиться ефективна поверхня зразка.

Зразки, виготовлені при різних величинах концентрації HF , також мають істотні відмінності при імерсійному осадженні на них срібла. При низькій концентрації ($\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:2$) відбувається утворення лише окремих срібних наноагрегатів (рис. 1, а), в той час як при високому вмісті HF ($\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2:1$) у травнику формується плівка повноцінних нанокристалів (рис. 1, б). Схожі щільнорозміщені срібні нанокристали було одержано на зразках пористого кремнію, виготовлених у травнику $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2:1$, які зберігались на повітрі протягом двох років і були оброблені перед

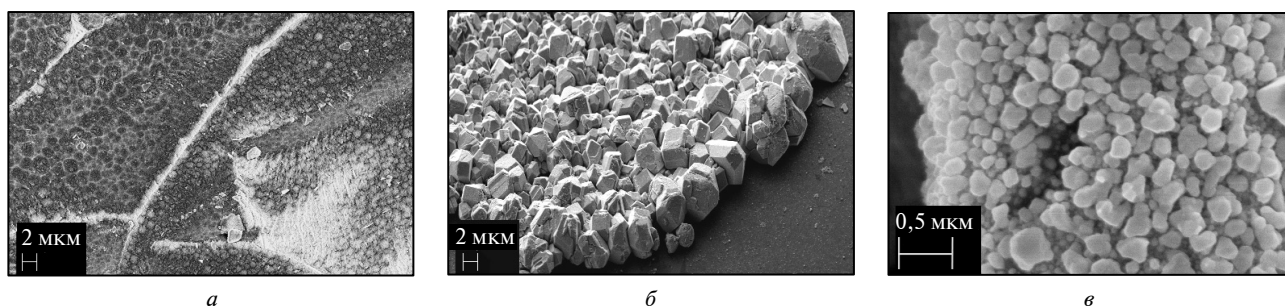


Рис. 1. SEM-знімки поверхні por-Si з осадженими наночастинками срібла. Всі зображені субстрати виготовлені при часі осадження срібла з розчину AgNO_3 10 хв, густині струму травлення por-Si $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$, тривалості травлення 20 хв та складі травника $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:2$ (а), $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2:1$ (б), $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2:1$ (в), до нанесення срібла зразок зберігався на повітрі протягом двох років

осадженням срібла зануренням у розчин HF на кілька секунд (рис. 1, *в*). Це вказує на стабільність властивостей субстратів з пористого кремнію та можливість їх довготривалого зберігання.

Швидке утворення плівки срібних нанокристалів можна пояснити тим, що при високій концентрації HF у травнику на поверхні пористого кремнію утворюється велика кількість Si–H-зв'язків, які відіграють важливу роль у процесі відновлення срібла з розчину AgNO_3 під час імерсійного осадження. Як зазначено у статті [11], обробка в розчині з високою концентрацією HF веде до падіння поверхневої енергії por-Si і, як наслідок — до швидшого утворення шару наночастинок за механізмом Фольмера–Вебера та розвитку їх у складні срібні наноструктури через безперервний агрегаційний ріст.

На SEM-знімках поверхні отриманих зразків (рис. 1, *б*, *в*) видно добре сформовану плівку щільнорозміщених нанокристалів срібла розмірами від 100 нм до 2 мкм з чітко вираженими ребрами і гранями. Слід зазначити, що найбільше підсилення оптичного поля відбувається саме біля гострих ребер завдяки ефекту “громовідводу”. Ще більше підсилення створюється в проміжку між близько розміщеними наночастинками, якщо вектор електричного поля є перпендикулярним до площини проміжку [8, 12]. Це спричинене плазменним об'єднанням між близько розміщеними металевими наноструктурами, яке веде до гігантського підсилення локального електромагнітного поля в таких просторово обмежених областях, або “гарячих точках” [7].

На рис. 2 наведені КРС-спектри 10^{-5} М родаміну 6G на наноструктурованих срібних поверхнях на основі пористого кремнію, одержано при різних умовах травлення. Добре видно, що рівень підсилення КРС-сигналу субстратами з плівкою нанокристалів ($\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2:1$) у кілька разів вищий, ніж субстратами з окремими наночастинками ($\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:2$). На вихідній неметалізованій поверхні сигналу від аналіту не було зареєстровано (спектр не наведено на рисунку).

Цікаво, що плівка срібних нанокристалів покриває поверхню por-Si суцільним шаром, а пористість зразка зовсім не впливає на її властивості. Імовірно, для формування такої плівки, що приводить до високого поверхневого підсилення КР-сигналу, мають значення тільки водневі зв'язки, які утворилися на поверхні кремнію після травлення.

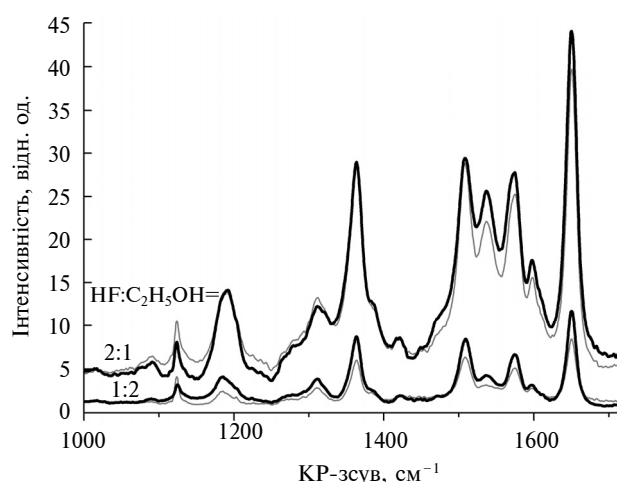


Рис. 2. КРС-спектри 10^{-5} М родаміну 6G на металізованих зразках por-Si , виготовлених при різному складі травника: $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:2$ для нижніх кривих та $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2:1$ для верхніх кривих. Умови виготовлення: густина струму травлення por-Si 10 mA/cm^2 , тривалість травлення 20 хв, час осадження срібла 5 хв (тонкі лінії) та 15 хв (товсті лінії). Фонові рівні кривих зсунуті для наглядності

Схожі результати було одержано в роботі [9] — при витравленні в розчині HF і етанолу співвідношенням 3:1 на поверхні пористого кремнію утворювались срібні дендрити при імерсійному осадженні, а в [11] було показано, що при відповідних технологічних умовах срібло збирається у фрактальні структури. Більше того, для одержання наноструктурованих срібних дендритів складної будови використовується додавання HF у розчин AgNO_3 при хімічному осадженні срібла [11, 13]. При цьому швидке травлення кремнію кислотою HF створює обірвані Н-зв'язки на поверхні.

Для зразків por-Si , виготовлених у травнику з низькою концентрацією HF, процес осадження срібла відбувався з утворенням лише окремих наночастинок, розміщених на поверхні і стінках пор досить рідко (рис. 1, *а*). При цьому їх розміри досягали 50–70 нм. Такі результати узгоджуються з даними статті [8], де показано, що пористий кремній було витравлено при низькій концентрації HF ($\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1:3$) і лише окремі полідисперсні срібні наночастинки сформувалися на поверхні після осадження срібла. Такі параметри срібної наноструктури не є оптимальними для поверхневого підсилення.

Вимірювання КР-спектрів засвідчили, що велика концентрація HF у складі травника веде до утворення підкладок з високим рівнем поверхневого підсилення. На рис. 2 і 3 чітко

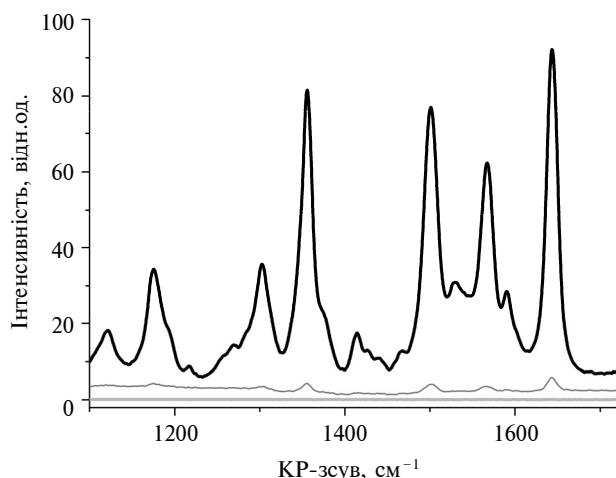


Рис. 3. КРС-спектри 10^{-5} М родаміну 6G на металізованих зразках дворічного пор-Si, виготовленого при різному складі травника: $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:2$ (для нижньої кривої) та $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2:1$ (для верхньої кривої), та спектр, записаний на вихідному неметалізованому пористому кремнії. Умови виготовлення: густина струму травлення пор-Si 10 mA/cm^2 , тривалість травлення 20 хв, час осадження срібла 10 хв

видно, що при однаковому режимі виготовлення (густині струму і тривалості травлення) рівень підсилення КРС-сигналу в кілька разів вищий на зразках, виготовлених з використанням травника $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2:1$, ніж травника $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:2$.

Висновки

Проведене дослідження продемонструвало, що при великій концентрації HF у складі травника (вище 25 %) на поверхні отриманого пористого кремнію при іммерсійному осадженні утворюється плівка щільно розміщених срібних нанокристалів. Зразки пористого кремнію не втрачають цієї особливості навіть після довготривалого зберігання, що вказує на їх стабільність. Утворена плівка срібла нанокристалів створює надзвичайно високе підсилення КРС-сигналу завдяки щільності розміщення наноструктур та їх численним гострим ребрам. Однак питання стійкості такої плівки залишається відкритим, що і має стати предметом подальших досліджень.

Автор висловлює вдячність В.М. Джагану і В.О. Юхимчику (Інститут напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України) за надання зразків та допомогу в проведенні досліджень, а також Д. Коджоку (CNR-INFN, Laboratorio Nazionale TASC, Trieste, Italy) за допомогу в здійсненні вимірювань КРС-спектрів.

М.В. Чурсанова

ПЛЕНКА СЕРЕБРЯНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ НА ПОРИСТОМ КРЕМНИИ КАК ЭФФЕКТИВНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ ДЛЯ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕИВАНИЯ

Исследовано использование поверхностей пористого кремния (por-Si) с иммерсионно осажденными наночастицами серебра в качестве субстратов для гигантского комбинационного рассеивания (ГКР). Проанализировано влияние условий изготовления пористого кремния, а именно состава травителя, на его поверхностно усиливающие качества после осаждения серебряных наноструктур. Продемонстрировано, что пленки плотно размещенных серебряных нанокристаллов образуются на поверхности пор-Si, полученного при высоком содержании HF в составе травителя (выше 25 %). Пленка Ag нанокристаллов создает высокое усиление КР-сигнала аналита благодаря плотности расположения наноструктур и их многочисленным острым ребрам и является чрезвычайно эффективным ГКР-активным субстратом.

M.V. Chursanova

SILVER NANOCRYSTAL FILM ON POROUS SILICON AS EFFECTIVE SURFACE FOR SURFACE ENHANCED RAMAN SCATTERING

In the present study, we study the use of porous silicon (por-Si) surfaces with silver nanoparticles deposited by immersion plating as substrates for surface enhanced Raman scattering (SERS). We analyze the influence of the por-Si etching parameters - etchant composition, on its SERS properties after silver deposition. We demonstrate that films of close-packed silver nanocrystals aggregate on por-Si surface prepared at high HF content in the etchant (exceeding 25 %). Through experiments conducted, we show that the film of silver nanocrystals creates strong analyte's Raman signal enhancement due to the high surface density of the crystallites and multiple edges on their surface, and serves as an extremely effective SERS substrate.

1. Yan F., Vo-Dinh T. Surface-enhanced Raman scattering detection of chemical and biological agents using a portable Raman integrated tunable sensor // *Sensors and Actuators B*. – 2007. – **121**. – P. 61–66.
2. Baia M., Danciu V., Cosoveanu V., Baia L. Porous nano-architectures based on TiO₂ aerogels and Au particles as potential SERS sensor for monitoring of water quality // *Vibrational Spectroscopy*. – 2008. – **48**. – P. 206–209.
3. Tripp R.A., Dluhy R.A., Zhao Y. Novel nanostructures for SERS biosensing // *Nanotoday*. – 2008. – **3**, N 3-4. – P. 31–37.
4. Zhicheng Lu, Yuejiao Gu, Jingxiu Yang et al. SERS-active Ag substrate from the photo-active decomposition of electrodeposited divalent silver oxide // *Vibrational Spectroscopy*. – 2008. – **47**. – P. 99–104.
5. Yaffe N.R., Blanch E.W. Effects and anomalies that can occur in SERS spectra of biological molecules when using a wide range of aggregating agents for hydroxylamine-reduced and citrate-reduced silver colloids // *Ibid.* – **48**. – P. 196–201.
6. Cacamares M.V., Garcia-Ramos J.V., Sanchez-Cortes S. et al. Comparative SERS effectiveness of silver nanoparticles prepared by different methods: A study of the enhancement factor and the interfacial properties // *J. of Colloid and Interface Science*. – 2008. – **326**. – P. 103–109.
7. Vidhu S. Tiwari, Tovmachenko O., Gopala K. Darbha et al. Non-resonance SERS effects of silver colloids with different shapes // *Chemical Physics Letters*. – 2007. – **446**. – P. 77–82.
8. Giorgis F., Descrovi E., Chiodoni A. et al. Porous silicon as efficient surface enhanced Raman scattering (SERS) substrate // *Applied Surface Science*. – 2008. – **254**. – P. 7494–7497.
9. Lin H., Mock J., Smith D. et al. Surface-enhanced Raman scattering from silver-plated porous silicon // *J. Phys. Chem. B*. – 2004. – **108**, N 31. – P. 11654–11659.
10. Dian J., Macek A., Niznansky D. et al. SEM and HRTEM study of porous silicon—relationship between fabrication, morphology and optical properties // *Applied Surface Science*. – 2004. – **238**. – P. 169–174.
11. Weichun Ye, Chengmin Shen, Jifa Tian et al. Self-assembled synthesis of SERS-active silver dendrites and photoluminescence properties of a thin porous silicon layer // *Electrochemistry communications*. – 2008. – **10**. – P. 625–629.
12. Zhiguo Xie, Jun Tao, Yonghua Lu et al. Polymer optical fiber SERS sensor with gold nanorods // *Optics Communications*. – 2009. – **282**. – P. 439–442.
13. Weichun Ye, Chengmin Shen, Jifa Tian et al. Controllable growth of silver nanostructures by a simple replacement reaction and their SERS studies // *Solid State Sciences*. – 2009. – **11**. – P. 1088–1093.

Рекомендована Радою
фізико-математичного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
14 жовтня 2009 року